云 南 植 物 研 究 5(4)：433—436，1983
Acta Botanica Yunnanica

伞形科中药的研究（Ⅵ）

长前胡的化学成分（第二报）

孙汉董　林中文　钮芳娣
（中国科学院昆明植物研究所）

长前胡（*Peucedanum turgeniifolium* Wolff）全草供药用，能宣散风热，祛痰镇咳，下气；治感冒，咳嗽，痰稠，头痛及胸闷等症。为研究其药效成分，我们已从全草的甲醇抽提物中分离鉴定了五种新的二氢邪蒿素型（dihydroseselin type）二氢吡喃香豆素和甘露糖醇[1]。其母液，我们又经硅胶柱和制备薄层层析分离，得到了另外四个香豆素化合物，经IR，MS，^{1}H NMR和^{13}C NMR等光谱数据解析，分别被鉴定为（±）7-羟基-8-(2′，3′-二羟基-3′-甲基-丁基）-香豆素〔(±)7-hydroxy-8-(2′,3′-dihydroxy-3′-methyl-butyl)-coumarin〕（1），异氧化前胡素（isooxypeucedanin）（2），（±)peuformosin(3）和（±)diisovalerylkhellactone（4)。（1），（3）和（4）三种香豆素的旋光体前人已有报道[2，3，4，5，6]，但消旋体还未见报道。

（1）　（2）　（3）　（4）

实　验　部　分

熔点用Kofler显微测熔仪测定，未经校正；日立285型红外分光光度计测定红外光谱；^{1}H和^{13}C NMR波谱用日本电子JNM-Fx-100型波谱仪测定，TMS内标；MS用日本电子JMS-D-300型质谱仪测定；在254nm紫外分析仪下观察化合物莹光。

前文[1]分离了各化合物的母液，合并后再次用中性氧化铝柱层析，石油醚-乙醚（9：1，7：3，5：5），乙醚，乙酸乙酯洗脱，从石油醚-乙醚（9：1）洗脱

本文于1983年2月3日收到。

部分得化合物（3）和（4）的混晶，5：5的石油醚-乙醚洗脱部分得化合物（2），乙醚洗脱部分得化合物（1）。（3）和（4）的混晶经制备薄层层析（Merck Art. 5626 DC-Fertigplatten Kieselgel 60, EtoAc:n-hexane=20:80）多次展开分离得化合物（3）和（4）的纯晶。

（±）7-羟基-8-(2′3′-二羟基-3′-甲基-丁基)香豆素（1）：

甲醇中重结晶得无色针晶，mp 134—137°C, $C_{14}H_{16}O_5$(M^+264), $[\alpha]_D^{19}\pm 0°$(C=0.40, 95%乙醇)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3700—3000, 1705, 1602, 1580, 1240, 1108, 1070, 830。^1H NMR ($CDCl_3+CD_3OD$) δ: 7.68 (1H, d, J=9.5Hz, 4—H), 7.26(1H, d, J=8.5Hz, 5—H), 6.86(1H, d, J=8.5Hz, 6—H), 6.20(1H, d, J=9.5Hz, 3—H), 3.63(1H, dd, J=2, 10Hz, 2′—H), 3.33 (1H, dd, J=2, 16Hz, 1′—Ha), 2.73(1H, dd, J=10, 16Hz, 1′—H_b), 1.35, 和1.30 (各3H, s, 4′—和5′—CH_3)。MS (EI) m/z: 264 (M^+), 246 (M^+—H_2O), 206 (M^+—C_3H_6O), 188 (M^+—H_2O—C_3H_6O), 176 (M^+—$C_4H_8O_2$), 175 (M^+—$C_4H_9O_2$), 163, 160, 91, 71, 59, 43。以上各项光谱数据证明化合物（1）与文献[2]所截（+）-7-hydroxy-8-(2′, 3′, -dihydroxy-3′-methyl-butyl)-coumarin基本一致，^{13}C NMR（见表1）的测定证实了化合物（1）的结构。

异氧化前胡素(2)：乙醚中重结晶得无色针晶，mp 146—148°C, $C_{16}H_{14}O_5$ (M^+286)，紫外光下具浅黄色萤光。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 1738, 1718, 1614, 1600, 1575, 1453, 1200, 1145, 1130, 1100, 1045, 810, 803, 740。^1H NMR($CDCl_3$) δ: 8.33 (1H, dd, J=0.7, 10Hz, 4—H), 7.62 (1H, d, J=2Hz, 5′—H), 7.20 (1H, dd, J=1, 0.7Hz, 8—H), 6.80 (1H, dd, J=1, 2Hz, 4′—H), 6.34 (1H, d, J=10 Hz, 3—H), 5.10 (2H, S, 1″—H_2), 2.88 (1H, quitet, J=7Hz, 3″—H), 1.20 (6H, d, J=7Hz, 4″—和5″—CH_3)。MS(EI)m/z:286(M^+), 216, 215, 202, 201, 187, 186, 185, 173, 145, 89, 85, 71, 55, 43。以上各项物理和光谱数据均与文献[7]所载isooxypeucedanin一致。^{13}C NMR（见表1）的测定结果进一步证实了化合物（2）的结构。

(±)peuformosin(3)：正已烷-丙酮中得无色细针晶，mp 136—140°C，紫外光下呈深紫色萤光，$[\alpha]_D^{17}\pm 0°$ (C=0.21, $CHCl_3$), $C_{24}H_{26}O_7$ (M^+426)。IR $\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$: 1740, 1718, 1640, 1610, 1232。^1H NMR ($CDCl_3$) δ: 7.58 (1H, d, J=9.5 Hz, 4—H), 7.34 (1H, d, J=8.5Hz, 6—H), 6.79 (1H, d, J=8.5Hz, 5—H), 6.65 (1H, d, J=5 Hz, 4′—H), 6.21 (1H, d, J=9.5Hz, 3—H), 6.12 (1H, qq, J=1, 7 Hz, 3″—H), 5.62 (1H, q, J=1Hz, 2‴—H), 5.40 (1H, d, J=5Hz, 3′—H), 2.19和1.85 (各3H, d, J=1Hz, 4‴—和5‴—CH_3), 1.95 (3H, d, J=7Hz, 5″—CH_3), 1.87 (3H, d, J=1Hz, 4″—CH_3), 1.49和1.44 (各3H, s, 5′—和6′—CH_3)。^{13}C NMR（见表1）。MS (EI)m/z: 426(M^+), 327 (M^+—$C_5H_7O_2$), 326 (M^+—$C_5H_8O_2$), 311, 244, 229, 83, 55, 28, 18。

(±)diisovalerylkhellactone（4）：乙醚中得无色细针晶，mp 80—83°C, $C_{24}H_{26}O_7$ (M^+426)，紫外光下呈深紫色萤光，$[\alpha]_D^{17}\pm 0°$ (C=0.17, $CHCl_3$)。IR$\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$.

1720, 1712, 1640, 1603, 1570, 1220, 1130, 826。^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 7.57 (1H, d, J = 9.5Hz, 4—H), 7.33 (1H, d, J = 9Hz, 5—H), 6.78 (1H, d, J = 9Hz, 6—H), 6.61 (1H, d, J — 5 Hz, 4′—H), 6.19 (1H, d, J = 9.5Hz, 3—H), 5.64 (2H, m, 2″—和—2‴—H), 5.35 (1H, d, J = 5 Hz, 3′—H), 2.18 (3H, d, J = 1.2Hz, $-CH_3$), 2.14 (3H, d, J = 1.3Hz, $-CH_3$), 1.88 (6H, s, 2 × CH_3), 1.45和1.44 (各3H, s, 5′—和6′—CH_3)。^{13}C NMR(见表1)。MS (EI)m/z: 426 (M^+), 327, 326, 311, 261, 244, 229, 213, 189, 83, 55, 29, 28, 18。

表1　　化合物（1）—（4）的^{13}C NMR 化学位移a)

碳的编号	（1）	（2）	（3）	（4）
C—2	162.3(s)	160.9(s)	159.8(s)	159.8(s)
C—3	114.0(d)	113.4(d)	113.1(d)	113.1(d)
C—4	144.8(d)	139.3(d)	143.2(d)	143.1(d)
C—5	127.1(d)	148.0(s)	129.2(d)	128.9(d)
C—6	111.5(d)	114.2(s)	114.3(d)	114.3(d)
C—7	153.3(s)	158.1(s)	156.6(s)	156.8(s)
C—8	112.3(s)	95.2(d)	112.5(s)	112.5(s)
C—9	159.9(s)	152.7(s)	154.0(s)	154.1(s)
C—10	114.3(s)	107.6(s)	107.6(s)	107.6(s)
C—1′	25.6(t)			
C—2′	79.6(d)	145.5(d)	77.4(s)	77.7(s)
C—3′	73.1(s)	104.2(d)	70.4(d)	69.4(d)
C—4′	23.8(q)		59.5(d)	59.8(d)
C—5′	25.4(q)		25.6(q)	25.1(q)
C—6′			22.4(q)	22.6(q)
C—1″		75.1(t)	166.3(s)	165.1(s)
C—2″		208.8(s)	127.2(d)	115.3(d)
C—3″		37.5(d)	139.3(s)	158.1(s)
C—4″		18.1(q)	20.3(q)	20.3(q)
C—5″		18.1(q)	15.7(q)	27.4(q)
C—1‴			164.9(s)	165.0(s)
C—2‴			115.3(d)	115.2(d)
C—3‴			157.7(s)	157.4(s)
C—4‴			20.3(q)	20.3(q)
C—5‴			27.4(q)	27.4(q)

a）除化合物（1）用$CDCl_3$ + CD_3OD作溶剂外，其余化合物均以$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标下测定。各信号的排布是根据质子噪声去偶（PND），偏共振去偶和有关类似化合物[8]以及它们相互之间的比较而加以确定。

致谢：本研究各化合物的鉴定工作完成于日本大鹏药品工业（株）研究部，南庆典，丸中照义，梅野等先生协助进行各项光谱测定，在此表示谢意。

参 考 文 献

〔1〕 孙汉董等，1981：云南植物研究，3（2）：173—180.
〔2〕 Gonzales, A.G., et al., 1978: Anales De Quimica, 74, 979—984.
〔3〕 Nielsen, B. E., et al., 1967: *J. Pharm. Sci.*, 56, 184.
〔4〕 秦 清之等，1968：薬学杂志，88（5），513—520.
〔5〕 Lemmich, J., et al., 1966: *Acta Chem. Scand.* 20, 2497.
〔6〕 Yamada, Y., et al., 1974: *Tetrahedron Letters*, 2513—2516.
〔7〕 Chatterjee, A., et al., 1972: *Tetrahedron*, 28, 5176—5182.
〔8〕 孙汉董等，1982：药学学报，17(11)，835—840.

A STUDY OF THE CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE VI. CHEMICAL CONSTITUENTS OF PEUCEDANUM TURGENIIFOLIUM WOLFF (Part 2)

Sun Handong, Lin Zhongwen and Niu Fangdi
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstracr

From the methanol extract of the whole herb of *Peucedanum turgeniifolium* Wolff, in addition to turgeniifolin A, turgeniifolin B, turgeniifolin C, (±) cis-khellactone, and (±) trans-khellactone, also afforded four known coumarins: (±) 7-hydroxy-8-(2′3′-dihydroxy-3′-methyl-butyl) coumarin (1), isooxypeucedanin (2), (±) peuformosin (3) and (±) diisovalerylkherllactone (4). The ^{13}C NMR spectral data of these coumarins are presented.